

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510103689.1

[51] Int. Cl.
C09J 4/02 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月15日

[11] 公开号 CN 1746247A

[22] 申请日 2005.9.9

[21] 申请号 200510103689.1

[30] 优先权

[32] 2004.9.9 [33] DE [31] 102004043538.3

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 J·魏卡德 D·格雷斯塔-弗朗斯

W·菲希尔 J·施米茨

H·蒙德斯托克 C·德特姆布勒

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

辐射固化粘合剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及制备粘合剂的方法，所述粘合剂包含：1) 脲基甲酸酯基，2) 在经光化辐射聚合反应能与烯键不饱和化合物反应的基团(辐射固化基团)，和3) 任选的 NCO-活性基团，所述方法包括：在 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ ，使 A) 一种或多种含脲二酮基的 NCO-官能化合物，与 B) 一种或多种含异氰酸酯活性基团以及在经光化辐射的聚合反应时能与烯键不饱和化合物反应的基团(辐射固化基团)反应，然后 C) 在下面 D) 组分存在下，与一种或多种除 B) 外的含羟基的饱和化合物反应，这些化合物中至少一种的 OH 官能度 ≥ 2 ，D) 含一种或多种锌化合物的催化剂，与化合物 C) 的反应至少与形成脲基甲酸酯基成比例进行。还涉及采用本发明方法获得的粘合剂。

1. 一种制备粘合剂的方法，所述粘合剂包含：1) 脲基甲酸酯基，2) 在光化辐射下能与烯键不饱和化合物发生聚合反应的基团(辐射固化基团)，和 3) 任选的 NCO-活性基团，所述方法包括：在 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 和 D) 的存在下，使 A) 与 B) 然后与 C) 反应，
- 5 A) 一种或多种含脲二酮基的 NCO-官能化合物，
- B) 一种或多种含异氰酸酯活性基团以及在光化辐射下能与烯键不饱和化合物发生聚合反应的基团(辐射固化基团)的化合物，
- 10 C) 一种或多种除 B) 外的含羟基的饱和化合物反应，这些化合物中至少一种的 OH 官能度 ≥ 2 ，
- D) 含一种或多种脂族或脂环族羧酸铵盐或磷盐的催化剂，
- 与化合物 C) 的反应至少与形成的脲基甲酸酯基成比例进行。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含脲二酮基的化合物由己二异
- 15 氰酸酯制备。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，组分 B) 包含选自下列的化合物：丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯，以及丙烯酸与甲基丙烯酸甘油酯的反应产物。
4. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，组分 B) 包含选自下列的物质：丙烯酸
- 20 酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯，以及丙烯酸与甲基丙烯酸甘油酯的反应产物。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，组分 C) 包含选自下列的物质：单体二醇、单体三醇、源自它们的聚醚和聚内酯，其数均分子量小于 1000g/mol。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，组分 D) 基本上由锌化合物组成。
- 25 7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，组分 D) 包括乙酰丙酮酸锌和/或乙基己酸锌。
8. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，组分 D) 包括乙酰丙酮酸锌和/或乙基己酸锌。
9. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，组分 D) 包括乙酰丙酮酸锌和/或乙
- 30 基己酸锌。

10. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，组分 D) 包括乙酰丙酮酸锌和/或乙基己酸锌。
11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应在 20-100℃ 进行。
12. 一种粘合剂，包含：1) 脲基甲酸酯基，2) 在光化辐射下能与烯键不饱和化合物发生聚合反应的基团(辐射固化基团)，和 3) 任选的 NCO-活性基团，所述粘合剂通过下面方法制备，该方法包括：在 $\leq 130^\circ\text{C}$ 和 D) 的存在下，使 A) 与 B) 然后与 C) 反应，
- A) 一种或多种含脲二酮基的 NCO-官能化合物，
- B) 一种或多种含异氰酸酯活性基团以及在光化辐射下能与烯键不饱和化合物发生聚合反应的基团(辐射固化基团)的化合物，
- C) 一种或多种除 B) 外的含羟基的饱和化合物反应，这些化合物中至少一种的 OH 官能度 ≥ 2 ，
- D) 含一种或多种锌化合物的催化剂，
- 与化合物 C) 的反应至少与形成的脲基甲酸酯基成比例进行。
13. 如权利要求 12 所述的粘合剂，其特征在于，所述含脲二酮基的化合物由己二异氰酸酯制备。
14. 如权利要求 12 所述的粘合剂，其特征在于，组分 B) 包含选自下列的化合物：丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯，以及丙烯酸与甲基丙烯酸甘油酯的反应产物。
15. 如权利要求 13 所述的粘合剂，其特征在于，组分 B) 包含选自下列的物质：丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯，以及丙烯酸与甲基丙烯酸甘油酯的反应产物。
16. 如权利要求 12 所述的粘合剂，其特征在于，组分 C) 包含选自下列的物质：单体二醇、单体三醇、源自它们的聚醚和聚内酯，其数均分子量小于 1000g/mol。
17. 如权利要求 13 所述的粘合剂，其特征在于，组分 C) 包含选自下列的物质：单体二醇、单体三醇、源自它们的聚醚和聚内酯，其数均分子量小于 1000g/mol。
18. 如权利要求 15 所述的粘合剂，其特征在于，组分 C) 包含选自下列的物质：单体二醇、单体三醇、源自它们的聚醚和聚内酯，其数均分子量小于 1000g/mol。
19. 一种涂料组合物，包含：

-
- a) 一种或多种如权利要求 8 所述的粘合剂，
- b) 任选的一种或多种含游离或保护异氰酸酯基并任选含有在光化辐射下能与烯键不饱和化合物发生聚合反应的基团的多异氰酸酯，
- c) 任选的除 a) 外的化合物，该化合物含有经光化辐射能与烯键不饱和化合物
- 5 发生聚合反应的基团，以及任选含有 NCO-活性基团，
- d) 任选的一种或多种异氰酸酯活性化合物，不含经光化辐射能与烯键不饱和化合物发生聚合反应的基团，和
- e) 一种或多种引发剂。
20. 一种涂敷有涂层的底材，所述涂层由权利要求 12 所述的含脲基甲酸酯基的
- 10 辐射固化的粘合剂获得。

辐射固化粘合剂及其制备方法

5 发明领域

本发明涉及粘合剂的制备方法，该粘合剂含有脲基甲酸酯基，在经辐照的聚合反应中能与烯键不饱和化合物反应的基团，以及任选含有的异氰酸酯基活性基团，本发明还涉及制得的粘合剂及其在涂料组合物中的应用。

10 发明背景

已知可通过光化辐射如 UV 光辐射，IR 辐射或电子束对有活化双键的涂料体系进行固化并已在工业中实施。这是涂料技术领域最快速的一种固化方法。因此优选基于此原理的涂料组合物作为辐射或光化固化的体系。

如果辐射固化与第二交联步骤结合可获得特别优良的性能。这种类型的涂料体系称作双固化体系(如，Macromol. Symp. 187, 531-542, 2002, 第 534 页)。

由于环境和经济对目前涂料体系的要求，即涂料体系应使用尽可能的用于调节粘度的有机溶剂，或不使用有机溶剂，这样就需要使用已经是低粘度的涂料原料。已知在 EP-A 0 682 012 描述的含有脲基甲酸酯基的多异氰酸酯可满足此目的。

工业上，这些物质可以通过一元醇或多元醇与过量脂族和/或脂环族二异氰酸酯反应来制备(如，GB-A 994 890，EP-A 0 000 194 或 EP-A 0 712 840)。反应后，通过减压蒸馏除去未反应的二异氰酸酯。按照 DE-A 198 60 041，这种方法还可以对有活化双键的 OH-官能化合物进行，如丙烯酸羟烷基酯，尽管相对于制备特定低单体产物存在困难。由于必须在高达 135°C 下进行蒸馏，以充分降低残余异氰酸酯含量(<残余单体的 0.5 重量%)，双键有可能在热引发条件下，甚至在纯化过程中发生聚合反应，意味着不能获得理想的产物。

EP-A 0 825 211 描述了一种由噁二嗪三酮合成脲基甲酸酯基结构的方法，尽管已知没有辐射固化的活化双键的衍生物。所述都是使用含马来酸酯和/或富马酸酯的聚酯；并未描述辐射固化的可能性。

US 5777024 描述了低粘度的辐射固化脲基甲酸酯的制备，方法为使有活化双键的羟基官能单体与含 NCO 基的脲基甲酸酯改性的异氰酸酯反应。

通过脲二酮(uretdione)与醇开环来形成脲基甲酸酯化合物在粉末涂料领域原则上称作交联机理(如, Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419 和 US-A 2003/0153713)。然而, 为此目的, 对制备基于有活化双键的脲基甲酸酯的辐射固
5 化单体所需的反应温度太高($\geq 130^{\circ}\text{C}$)。

过去, 开始是对溶剂基的不含异氰酸酯的 2K[2-组分]聚氨酯涂料研究脲二酮环与醇直接反应生成脲基甲酸酯。没有催化剂时, 由于反应速度低, 这种反应是没有技术上的前景的(F. Schmitt, Angew. Makromol. Chem. (1989), 171, 第 21-38
10 页)。然而, 用合适的催化剂, 据说能在 $60-80^{\circ}\text{C}$ 开始 HDI-基脲二酮固化剂和多元醇间的反应(K. B. Chandalia; R. A. Englebach; S. L. Goldstein; R. W. Good; S. H. Harris; M. J. Morgan; P. J. Whitman; R. T. Wojcik, Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, (2001), 第 77-89 页)。目前, 这些催化剂的结构并未公开。也未揭示采用这种反应制备的商业化产品。

15 总体上表明, 现有技术还未详细描述通过有活化双键的醇与脲二酮在 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 下的开环反应制备具有异氰酸酯活性基团的低粘度辐射固化脲基甲酸酯。

惊奇的是, 目前发现, 使用脂族羧酸的铵盐或磷盐作为催化剂, 脲二酮能够与较好含有活化双键的烯烃不饱和醇和有至少两个异氰酸酯活性基团的饱和化合物在甚至 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 下反应, 由该反应可获得低粘度, 低残留单体的辐射固化的脲基
20 甲酸酯。当这样的交联剂不仅具有辐射固化功能, 而且对 NCO 基团显示活性时, 交联剂称作双固化交联剂。

发明内容

本发明涉及制备粘合剂的方法, 所述粘合剂包含: 1) 脲基甲酸酯基, 2) 在经光化辐射聚合反应时与烯键不饱和化合物反应的基团(辐射光化基团), 和 3) 任选的 NCO 活性基团, 所述方法包括: 在 $\leq 130^{\circ}\text{C}$, 使
25

A) 一种或多种含脲二酮基的 NCO-官能化合物与

B) 一种或多种含异氰酸酯活性基团以及在经光化辐射的聚合反应时能与烯键不饱和化合物反应的基团(辐射固化基团)反应, 然后
30

C) 在下面 D) 组分存在下, 与一种或多种不是 B) 的含羟基的饱和化合物反应, 这些化合物中至少一种的 OH 官能度 ≥ 2 ,

- D) 含一种或多种锌化合物的催化剂，
与化合物 C) 的反应至少与形成脲基甲酸酯基成比例进行。
本发明还涉及本发明方法获得的粘合剂。
本发明还涉及涂料组合物，包含：
- 5 a) 一种或多种按照本发明获得的粘合剂，
b) 任选的一种或多种含游离或保护异氰酸酯基的多异氰酸酯，任选含有经光化辐射聚合反应能与烯键不饱和化合物反应的基团，
c) 任选除 a) 外的化合物，该化合物含有经光化辐射聚合反应能与烯键不饱和化合物反应的基团，以及任选含有 NCO-活性基团，
10 d) 任选的一种或多种含活性氢的对异氰酸酯活性的化合物，不含经光化辐射聚合反应能与烯键不饱和化合物反应的基团，和
e) 一种或多种引发剂。

发明详细描述

- 15 为本发明目的，同义使用术语“辐射固化基团”，“光化固化基团”和“能经光化辐射聚合反应与烯键不饱和化合物反应的基团”。

- 组分 B) 的化合物包含能经光化辐射聚合反应与烯键不饱和化合物反应的基团，例如，乙烯基、乙烯基醚、丙烯基、烯丙基、马来酰基、富马酰基、马来酰亚胺、二环戊二烯基、丙烯酰胺、丙烯酰基和甲基丙烯酰基。较好的活性基团是
20 乙烯基醚、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基，更好的活性基团是丙烯酸酯基。

NCO-活性基团包括 OH-，SH-和 NH-官能化合物，较好是羟基，伯氨基或仲氨基和天冬氨酸基，更好是羟基。

- 组分 A) 包括任何具有至少一个脲二酮和一个 NCO 基团的有机化合物。A) 中使用的化合物的脲二酮基含量(按照 $C_2N_2O_2=84g/mol$ 计算)较好为 3-60 重量%，更好
25 10-50 重量%，最好 25-40 重量%。

A) 中使用的化合物除具有脲二酮基外，较好还含有 3-60 重量%，更好 10-50 重量%，最好 15-25 重量%的 NCO 基团(按照 $NCO=42g/mol$ 计算)。

这些化合物宜采用已知方法(如 J. Prakt. Chem. 1994, 336, 196-198 页)，由脂族、脂环族、芳族和/或芳脂族的二或多异氰酸酯的催化二聚合制备。

- 30 合适的二异氰酸酯包括 1, 4-二异氰酸酯根合丁烷、1, 6-二异氰酸酯根合己烷、三甲基己烷二异氰酸酯、1, 3-和 1, 4-二异氰酸酯根合甲基环己烷、异佛尔酮二异

氰酸酯(IPDI)、4,4'-二异氰酸酯根合己基甲烷、1,3-和1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯(Takeda, Japan 的 XDI 商业化产品)、联苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯和联苯基甲烷 2,4'-二异氰酸酯(MDI)、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI), 或它们的混合物。为本发明目的, 优选使用 1,6-二异氰酸酯根合甲烷, 异佛尔酮二异氰酸酯或它们的混合物。

用于二聚合反应的催化剂的例子包括三烷基磷、二甲基氨基吡啶和三(二甲基氨基)磷。二聚合反应的结果按已知方式取决于所使用的催化剂、过程条件以及使用的二异氰酸酯。具体的, 可以形成每分子平均含有 1 个以上的脲二酮基的产物, 脲二酮基的数量有一定的分布。根据所用催化剂, 过程条件和使用的二异氰酸酯, 还形成混合产物, 除脲二酮基外还含有其它结构单元, 如异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮。

特别优选的产物可通过 HDI 催化二聚合反应获得, 产物的游离 HDI 含量小于 0.5 重量%; NCO 含量为 17-25 重量%, 较好 21-24 重量%, 23°C 的粘度为 20-500mPa, 较好 50-200mPa。

优选直接使用通过催化二聚合反应获得的一般的 NCO-官能化合物作为部分组分 A), 但这些化合物也可以首先进一步反应, 然后用作组分 A)。进一步的反应包括使自由 NCO 2005 年 09 月 08 日保护或 NCO 基团与具有两个或多个官能度的 NCO-活性化合物反应, 形成亚氨基噁二嗪二酮、异氰酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁嗪三酮、噁唑啉酮、酰基脲或碳二亚胺基。这一反应产生较高分子量的含脲二酮基的化合物, 根据选择的比例, 化合物具有不同的 NCO 含量。

合适的保护剂包括: 醇类、内酰胺、脲类、丙二酸酯、乙酰乙酸乙酯、三唑、苯酚、咪唑、吡唑和胺、如丁酮脲、二异丙胺、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮脲、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己内酰胺、N-叔丁基苄胺、环戊酮羧酸乙酯, 或这些保护剂的混合物。对 NCO 基团保护的方法为已知, 并在 Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172 中有描述。

用于衍生 A) 中使用的脲二酮的具有两个或多个官能度的 NCO-活性化合物可以是前述的二和/或多异氰酸酯, 还可以是有两个或多个官能度的简单的醇, 如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二甘醇、二丙二醇、异构的丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙基己二醇、三丙二醇和这些醇的烷氧基化衍生物。优选的二元醇是 1,6-己二醇、二丙二醇和三丙二醇。合适的三元醇包括甘油或三羟甲基丙烷或其烷氧基化衍生物。四元醇包括季戊四醇或其烷氧基化衍生物。

此外, 还可以使用具有亲水作用并含有至少一个异氰酸酯活性基团的化合物进行衍生反应, 可以使用单独的化合物或这些化合物的混合物。在将本发明产物溶解或分散在水或含水混合物时较好使用具有亲水作用的化合物。

具有亲水作用的合适化合物包括所有具有至少一个异氰酸酯活性基团的离子, 可能的离子和非离子的亲水性化合物。作为异氰酸酯活性基团, 这些化合物较好含有羟基和/或氨基官能团。

离子或可能的离子亲水性化合物是具有至少一个异氰酸酯活性基团和至少一个官能团如 $-\text{COOY}$, $-\text{SO}_3\text{Y}$, $-\text{PO}(\text{OY})_2$ ($\text{Y}=\text{H}$, NH_4^+ , 金属阳离子), $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^-$ ($\text{R}=\text{H}$, 烷基, 芳基)的化合物。通过可能的离子亲水基团, 那些化合物在与含水介质相互作用中, 加入到与 pH 效果的解离平衡, 因此具有负、正或中性电荷。

合适的离子化合物或含可能的离子基团的化合物的例子是单羟基羧酸和二羟基羧酸、单氨基羧酸和二氨基羧酸、单羟基磷酸和二羟基磷酸或单氨基磷酸和二氨基磷酸以及它们的盐。例子包括二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、N-(2-氨基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-氨基乙基氨基)-乙磺酸、乙二胺-丙磺酸或乙二胺-丁磺酸、1,2-或1,3-丙二胺- β -乙磺酸、苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸、氨基乙酸、丙胺酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、IPDI 和丙烯酸的加合物 (EP-A 0 916 647、实施例 1) 和其碱金属盐和/或铵盐、亚硫酸氢钠与丁-2-烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸酯、2-丁二醇和 NaHSO_3 的丙氧基化加合物 (如 DE-A 2446440, 第 5-9 页, 式 I-III 所述), 以及可转化为阳离子基团的结构单元, 如 N-甲基二乙醇胺。

优选的离子或可能的离子化合物是具有羧基或羧酸酯基, 磺酸酯基和/或铵离子的那些化合物。特别优选的离子化合物是含有羧基和/或磺酸酯基作为离子或可能的离子基团, 如 N-(2-氨基乙基)- β -丙胺酸的盐, 2-(2-氨基乙基氨基)乙磺酸, IPDI 和丙烯酸的加合物 (EP-A 0 916 647, 实施例 1) 以及二羟甲基丙酸。

作为亲水性非离子化合物, 可以使用具有聚醚结构的化合物, 较好是烯化氧基聚醚, 含有至少一个羟基或氨基作为异氰酸酯活性基团。

这些具有聚醚结构的化合物包括单官能的聚烯化氧聚醚醇, 每分子含有平均 5-7, 较好 7-55 的环氧乙烷单元, 有至少 30 摩尔%的环氧乙烷, 如采用已知方式通过对合适起始分子进行烷氧基化获得的那些 (如在 Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 第 4 版, 19 卷, Verlag Chemie, Weinheim, 第 31-38 页)。

合适的起始分子的例子包括: 饱和一元醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、

正丁醇、异丁醇、仲丁醇、异构戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、异构甲基环己醇、羟甲基环己烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、四氢呋喃基醇、二甘醇单烷基醚壬二甘醇单丁醚、不饱和醇(烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油酰基醇)、芳族醇(如苯酚)、异构甲酚或甲氧基苯酚、芳脂族醇(如苜醇、茴香醇或肉桂醇)、仲单胺(如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基-环己胺和 N-乙基环己胺、或二环己胺)，还有杂环仲胺(如吗啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑)。优选的起始分子是饱和分子。特别优选使用二甘醇单丁基醚作为起始分子。

适合于烷氧化反应的烯化氧具体是环氧乙烷和环氧丙烷，它们可以任何次序，相互分开或在一个混合物中用于烷氧化反应，获得保护聚醚或共聚醚。

具有聚醚结构的化合物较好是纯的聚环氧乙烷聚醚或混合的聚烯化氧聚醚，其中至少 30 摩尔%，较好至少 40 摩尔%烯化氧单元是环氧乙烷单元。优选的非离子化合物是单官能的混合聚烯化氧聚醚，含有至少 40 摩尔%的环氧乙烷单元和不超过 60 摩尔%的环氧丙烷单元。

尤其当使用含离子基团的亲水剂时，必须检测该亲水剂对催化剂 D 的活性的影响。为此原因，如果使用亲水性多异氰酸酯，优选非离子的亲水剂。

可以单独使用或以混合物使用的合适的化合物 B) 的例子包括：(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯(如，PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK)、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯(如 PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK)、聚烯化氧单(甲基)丙烯酸酯(如 PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., UK)、聚(ϵ -己内酯)单(甲基)丙烯酸酯(如，Tone M100@Dow, Schwalbach, DE)、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯、羟基丁基乙烯基醚、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、3-羟基-2,2-二甲基丙酯、羟基官能的单、二、或更高官能的丙烯酸酯、如二(甲基)丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯或二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、它们可通过使多元醇、任选烷氧基化的多元醇如三羟甲基丙烷、季戊四醇或二季戊四醇与(甲基)丙烯酸反应获得。

适合作为组分 B) 的还可以是由含双键的酸与任选含有双键的环氧化物反应获得的醇，如(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸甘油酯或双酚 A 二甘油醚的反应产物。

此外，还可以使用不饱和醇，可通过任选不饱和酸酐与羟基化合物和任选含有丙烯酸酯基的环氧化合物反应获得。例子包括马来酸酐与(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯

和(甲基)丙烯酸甘油酯反应的产物。

组分 B)的特别优选的化合物是丙烯酸 2-羟基乙酯, 丙烯酸 2-羟基丙酯, 丙烯酸 4-羟基丁酯, Tone M100®(DOW, Schwalbach, DE), 聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯(如, PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), 聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯(如 PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK)和丙烯酸与甲基丙烯酸甘油酯的反应产物。

组分 C)选自一种或多种除 B)外的含羟基的饱和化合物, 这些化合物中至少一种的 OH 官能度 ≥ 2 。该化合物可以是单体和/或聚合物。

合适的化合物是低分子量的单醇, 二醇或多元醇, 如短链, 即含 2-20 个碳原子的脂族、芳脂族或脂环族单醇、二醇或多元醇。单醇的例子包括甲醇、乙醇、异构丙醇、丁醇、戊醇、双丙酮醇、脂肪醇或氟化醇(如从 DuPont 以商品名 Zonyl® 获得的那些)。

二醇的例子包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、位置异构二乙基辛二醇、1, 3-丁二醇、环己二醇、1, 4-环己烷二甲醇、1, 6-己二醇、1, 2-和 1, 4-环己二醇, 氢化双酚 A(2, 2-二(4-羟基-环己基)丙烷), 和 2, 2-二甲基-3-羟基丙酸、2, 2-二甲基-3-羟基丙酸酯。合适的三醇的例子包括三羟甲基乙烷, 三羟甲基丙烷或甘油, 合适的多元醇的例子包括二(三羟甲基丙烷), 季戊四醇, 二季戊四醇和山梨醇。有效的醇是 1, 4-丁二醇、1, 4-环己烷二甲醇、1, 6-己二醇和三羟甲基丙烷。

合适的高分子量多元醇包括聚酯多元醇、聚醚多元醇、羟基官能(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物、羟基官能聚氨酯或相应的杂化物(如, Rompp Lexikon Chemie, 第 465-466 页, 10th ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart)。

为制备羟基官能聚酯, 具体可使用六组单体组分。

1. (环)烷二醇, 如具有(环)脂族结合羟基的二元醇。例子有前述低分子量二醇和聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇, 它们的数均分子量为 200-4000, 较好 300-2000, 更好 450-1200。这些二醇与 ϵ -己内酯或其他内酯的反应产物也是合适的二醇。

2. 有 3 或更大官能度且分子量为 92-254 的醇, 如甘油, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 二季戊四醇和山梨醇; 由这些醇制备的聚醚, 如 1 摩尔三羟甲基丙烷与 4 摩尔环氧乙烷的反应产物; 或这些醇与 ϵ -己内酯或其它内酯的反应产物。

3. 单醇，如乙醇、1-和 2-丙醇、1-和 2-丁醇、1-己醇、2-乙基己醇、环己醇和苜醇。

4. 数均分子量为 104-600 的二羧酸和/或其酐，如邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、环己烷二羧酸、马来酸酐、富马酸酐、丙二酸、琥珀酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸和氢化二聚物脂肪酸。

5. 高级多官能羧酸和/或其酐，如苯三酸、苯三酸酐。

6. 单羧酸，如苯甲酸、环己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸，以及天然和合成的脂肪酸。

10 合适含羟基聚酯包括至少一种来自组 1 或 2 的组分与至少一种来自组 4 或 5 的组分的反应产物。还可以使用前述的醇与内酯的反应产物。含羟基聚酯的数均分子量为 500-10,000g/mol，较好 800-3000g/mol，羟基含量为 1-20 重量%，较好 3-15 重量%。聚酯可以 100% 的固体使用，或在下面所述并适合于本发明方法的溶剂或活性稀释剂中的溶液使用。

15 除了前述聚酯多元醇，树枝状或超级支链化合物也是适用的，如由乙氧基化季戊四醇和二羟甲基丙酸获得的那些。

合适的聚碳酸酯可采用已知方法，通过上述用于制备聚酯多元醇的醇与有机碳酸酯如碳酸二苯基酯，碳酸二甲酯或碳酸二乙酯反应获得。聚碳酸酯的数均分子量较好为 500-5000g/mol，更好 750-2500g/mol，羟基官能度为 1.5-3。

20 合适的聚醚的例子包括烯化氧聚醚，由前述的低分子量单，二或多元醇制得。合适的还有通过聚合四氢呋喃获得的聚醚。聚醚的双键分子量为 400-13,000 g/mol，较好 400-2500g/mol，更好 500-1200g/mol，羟基含量为 1-25 重量%，较好 3-15 重量%。

25 W0 03/000812，第 8-16 页详细描述了(甲基)丙烯酸(共)聚合物及其合适的制备方法，适合于本发明的(甲基)丙烯酸(共)聚合物是有至少一个羟基的那些。(甲基)丙烯酸(共)聚合物的数均分子量较好为 500-10,000g/mol，更好 1000-5000g/mol，羟基含量为 1-20 重量%，较好 3-15 重量%。

特别优选单体的二醇或三醇，还有来自这些醇的聚醚和/或聚内酯，其数均分子量小于 1000g/mol。

30 除了用于本发明的锌化合物外，合适的催化剂化合物 D) 还包括已知用于催化异氰酸酯基与异氰酸酯活性基团的反应的化合物，可单独或以混合物形式进行。

例子包括：叔胺(如三乙胺)、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲胺、N,N-内亚乙基哌嗪、N-甲基哌啶、五甲基二乙三胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N,N'-二甲基哌嗪或1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、或金属盐,如氯化铁(III)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、棕榈酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡(IV)、二乙酸二丁基锡(IV)和乙醇酸铝,或这些催化剂的混合物。

合适的锌化合物包括任何有机或无机锌化合物,如氧化锌、硫化锌、碳酸锌、氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌、磷酸锌、硼酸锌、钛酸锌、六氟硅酸锌、亚硫酸锌、硫酸锌、硝酸锌、四氟硼酸锌、乙酸锌、辛酸锌、环己烷丁酸锌、月桂酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、zinc beherate、柠檬酸锌、乙醇酸锌、乙酰丙酮酸锌、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸锌、三氟乙酸锌、三氟甲烷磺酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌,以及这些化合物的混合物。

优选催化剂 D)是辛酸锌和/或乙酰丙酮酸锌。较好的是,只用锌化合物作为催化剂 D)。

还可以采用技术人员已知的方法,将催化剂 D)施用在载体材料上,用作多相催化剂。

催化剂组分 D)的化合物能方便地溶解在该方法使用的其中一种组分中,或溶解在一部分组分中。特别是,用于本发明的羧酸盐能很好地溶解在极性丙烯酸羟基烷基酯中,因此,D)在少量 B)中的溶液可以浓溶液的液态形式定量加入。

本发明方法中,以产物的固体含量为基准,催化剂组分 D)的用量较好为0.001-5.0重量%,更好0.01-2.0重量%,最好0.05-1.0重量%。

可以使用溶剂或活性分散剂作为组分 E)。合适的溶剂从加入直到过程结束对产物中的官能团为惰性的。合适的溶剂包括在涂料工业中使用的那些,如烃、酮和酯,例如甲苯、二甲苯、异辛烷、丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺。优选不加入任何溶剂。

可以使用在 UV 固化期间(共)聚合并因此加入到聚合物网络的化合物作为活性稀释剂。当这些活性稀释剂与含 NCO 的化合物 A)接触时,必须对 NCO 基为惰性。只有在 A)与 B)反应后加入这些稀释剂时,才没有这种限制。这样的活性稀释剂例如在 P. K. T. Oldring(Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, 第 237-285 页有述。它们可以是丙烯酸或甲基丙烯酸,较好是丙烯酸与单官能或多官能醇的

酯。合适的醇的例子包括：异构丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇和癸醇；脂环醇、如异冰片醇、环己醇和烷基化环己醇；二环戊二醇；芳脂族醇如苯氧基乙醇和壬基苯基乙醇；四氢呋喃基醇。此外，可以使用这些醇的烷氧化产物。

合适的二元醇包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二甘醇、二丙二醇、5 异构的丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基己二醇、三丙二醇或这些醇的烷氧化衍生物。优选的二元醇是1,6-己二醇、二丙二醇和三丙二醇。合适的三元醇包括甘油或三羟甲基丙烷或其烷氧化衍生物。四元醇包括季戊四醇或其烷氧化衍生物。

本发明的粘合剂必须在早期聚合反应中稳定。因此，在反应之前和/或期间，10 宜加入酚稳定剂作为组分 E) 的组成，以抑制该聚合反应。具有这种用途的苯酚有例如对甲氧基苯基、2,5-二叔丁基氢醌或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。适合于稳定的还有 N-羟氧化合物，如 2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧化物 (TEMPO) 或其衍生物。稳定剂还可以化学方法加入到粘合剂中；上述各类化合物具有这方面的适应性，尤其如果化合物还带有游离脂族醇基或伯或仲胺基时，因此可通过氨基甲酸酯或15 脲基，化学连接到组分 A) 的化合物上。特别适合于这一目的是 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶 N-氧化物。优选苯酚稳定剂，特别是对甲氧基苯酚和/或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

相反，很少优选在 E) 中使用其它稳定剂，如阻胺光稳定剂 (HALS)，因为已知20 它们不能达到这样的稳定效果，而可能导致不饱和基团的“蠕变”自由基聚合反应。

为在早期聚合反应中稳定反应混合物，特别是不饱和基团，可以在反应混合物中通入含氧气体，较好是空气。优选水分含量极低的气体，以防止在异氰酸酯存在下发生不希望的反应。

本发明的粘合剂在制备期间和结束时一般加入稳定剂，以达到长期稳定性，25 用苯酚稳定剂重复进行稳定，并任选用空气饱和反应产物。

本发明方法中，以产物固体含量为基准，稳定剂组分的用量为 0.001-5.0 重量%，较好 0.01-2.0 重量%，更好 0.05-1.0 重量%。

本发明方法可以这样进行：首先使 A) 与 B) 反应，直到所有 NCO 基团反应完。产生的中间体可以储存和/或传送。然后，脲二酮基团与组分 C) 反应。

30 A) 中的 NCO 基与 B) 中 NCO-活性基团的比例为 1:1 至 1:1.5，较好 1:1 至 1:1.2，更好是 1:1。A) 中脲二酮基与 C) 中羟基的比例为 1:0.4 至 1:6，较好 1:0.9 至 1:4，

更好 1:0.9 至 1:2。此外, A) 中的 NCO 基和脲二酮基总和基本上超过 B) 中的 NCO-活性基团和脲二酮基-活性基团的总和。

5 根据选择的性能, 获得的产物可以没有羟基或仍含有羟基。这些产物较好不仅含有辐射固化基, 还含有 NCO-活性基团。本发明方法宜在 20-130°C, 更好在 40-90°C 下进行。

按照本发明获得的粘合剂的粘度特别与组分 C) 的官能度、分子量和化学性能, 以及采用的化学计量比例相关。使用优选的单体二醇或三醇, 还有数均分子量小于 1000g/mol 的聚醚和/或聚丙酮时, 产生的粘合剂的粘度在 23°C 小于 100,000mPa·s。数均分子量较好为 500-5000g/mol, 更好 800-2000g/mol。

10 本发明方法可以连续进行, 如在静态混合器中, 或间歇进行, 如在搅拌反应器中。

本发明方法宜在搅拌混合器中进行, 这种情况, 该方法第一步骤中加入组分 A) 和 B) 的次序以及第二步骤中间体 AB) 和组分 C) 的加入次序是任意的。较好在组分 B) 处于热负荷之前加入 E) 中存在的稳定剂。组分 E) 的其它部分可在任何需要的时间加入。较好的是, 直到制得中间体 AB) 后, 才加入 D) 的脂族或脂环族羧酸的铵盐或磷盐。

20 可以用安置在反应器中的适当测定装置和/或根据取出样品的分析, 监测反应过程。已知合适的方法, 包括(例如)粘度测定、折射率测定、OH 含量测定、气相色谱(GC)、核磁共振(NMR)谱、红外(IR)光谱和近红外(NIR)光谱。优选使用 IR 来检测存在的任何游离 NCO 基团(对脂族 NCO 基团, 谱带约在 $\nu=2272\text{cm}^{-1}$), 具体是, 脲二酮基(如基于己二异氰酸酯的脲二酮的谱带在 $\nu=1761\text{cm}^{-1}$), 用 GC 分析来自 B) 和 C) 的未反应化合物。

25 脲二酮基和羟基不可能反应完全, 而在达到一定转化率后停止反应。然后, 加入已知的酸性剂来稳定异氰酸酯基, 可以抑制进一步的(蠕动)反应。优选的酸或酸衍生物包括苯甲酰氯、邻苯二甲酰氯、磷和/或磷酸, 前 6 种酸的酸性酯, 硫酸和其酸性酯和/或磺酸。

30 本发明粘合剂可用于制造涂料和漆, 以及粘合剂、印刷油墨、铸模树脂、牙科材料、上浆剂、光致抗蚀剂、立体平版印刷系统、用于复合材料的树枝和密封剂。在粘合剂的粘结或密封情况下, 如果用 UV 辐射固化, 则要求相互粘结或密封的两个底材中的至少一个能透过 UV 辐射, 即必须是透明的。在电子束情况下, 应确保电子充分透过。较好的是, 所述粘合剂用于漆和涂料。

本发明的涂料组合物包含：

a) 一种或多种按照本发明获得的粘合剂，

b) 任选的一种或多种含游离或保护异氰酸酯基的多异氰酸酯，还任选含有在经光化辐射的聚合反应能与烯键不饱和化合物反应的基团，

5 c) 任选的除 a) 外的化合物，该化合物含有在经光化辐射的聚合反应能与烯键不饱和化合物反应的基团，以及任选含有 NCO-活性基团，

d) 任选的一种或多种含活性氢的对异氰酸酯活性的化合物，不含经光化辐射聚合反应能与烯键不饱和化合物反应的基团，

e) 一种或多种引发剂，

10 f) 任选的添加剂。

合适的多异氰酸酯 b) 是芳族、芳脂族、脂族或脂环族二或多异氰酸酯。还可以使用这些二或多异氰酸酯的混合物。合适的二异氰酸酯或多异氰酸酯的例子包括丁二异氰酸酯、己二异氰酸酯 (HDI)，异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、2, 2, 4-和/或 2, 4, 4-三甲基己二异氰酸酯、异构的二(4, 4'-异氰酸根合环己基) 甲烷或任何所需异构体含量的混合物、异氰酸酯根合甲基-1, 8-辛烷二异氰酸酯、1, 4-环己二异氰酸酯、异构环己烷二亚甲基二异氰酸酯、1, 4-苯二亚甲基二异氰酸酯和/或 2, 6-
15 甲苯二异氰酸酯、1, 5-萘二亚甲基二异氰酸酯、2, 4'-或 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷 4, 4', 4''-三异氰酸酯，或由这些二和多异氰酸酯制备且包含氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺、酰基脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、脲二酮、亚氨基噁二嗪二酮基团，以及它们的混合基团的加合物。

优选基于低聚的和/或衍生的二异氰酸酯的多异氰酸酯加合物，特别是由己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和异构的二(4, 4'-异氰酸酯根合环己基) 甲烷和它们的混合物制备的那些加合物，其中多余的二异氰酸酯已通过合适方法除去。尤其优选含异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮基的加合物，由 HDI 制备，还有含异
25 氰脲酸酯基的多异氰酸酯加合物，由 IPDI 制备。

还可以使用前述用一种或多种保护剂保护的异氰酸酯。例子包括醇、内酰胺、肟、丙二酸酯、乙酰乙酸烷基酯、三唑、酚、咪唑、吡咯以及胺类，如丁酮肟、二异丙基胺、1, 2, 4-三唑、二甲基-1, 2, 4-三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮肟、3, 5-二甲基吡咯、 ϵ -己内酰胺、N-叔丁基苄胺、环戊酮羧乙
30 基酯和它们的混合物。

多异氰酸酯 b) 可任选含有一个或多个能经光化辐射聚合反应与烯键不饱和化

合物反应的官能团。这些基团可以采用已知方法，通过在 B) 中列举的，包括优选范围的不饱和的对异氰酸酯活性化合物，与饱和多异氰酸酯反应制得。这种类型的含 NCO 氨基甲酸酯丙烯酸酯可从 Bayer AG, Leverkusen, DE 以 Roskydal®UA VP LS 2337, Roskydal®UA VP LS 2396 或 Roskydal®UA XP 2510 购得。

5 用作组分 c) 的合适化合物是聚合物(如聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚硅氧烷、聚酯、聚碳酸酯和聚醚)，含有能经光化辐射聚合反应与烯键不饱和化合物反应的官能团。这样的基团包括 α , β -不饱和羧酸衍生物如丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，马来酸酯，富马酸酯，马来酰亚胺和丙烯酰胺；乙烯基醚；丙烯基醚，烯丙醚；含二
10 环戊二烯基单元的化合物。较好是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。例子包括辐射固化技术领域已知并描述为适用于 E) 的活性稀释剂(如，Rompp Lexikon Chemie, 第 491 页, 10th ed. 1998, Georg-Thieme\ e-Verlag, Stuttgart) 或辐射固化技术领域的已知粘合剂，如聚醚丙烯酸酯，聚酯丙烯酸酯，氨基甲酸酯丙烯酸酯，环氧丙烯酸酯，蜜胺丙烯酸酯，硅氧烷丙烯酸酯和丙烯酸化的聚丙烯酸酯，它们还可以含有异氰酸酯活性基团，较好是羟基。

15 合适的化合物 d) 包括在 C) 下所述的羟基官能单体或聚合化合物，还有水，只有在涂布后与其余组分接触，任选在环境水分下。此外，还可以使用 NH-官能化合物如胺端基聚醚，聚胺和天冬氨酸酯。

自由基聚合反应的合适引发剂，可用作组分 e)，是可以通过热活化和/或辐射活化的那些。本发明中优选能受 UV 或可见光活化的光引发剂。光引发剂是已知的化合物。在单分子(I 型)引发剂和双分子(II 型)引发剂间有区别。合适的(I 型) 20 体系包含芳族酮化合物，如与叔胺组合的二苯酮、烷基二苯酮、4, 4'-二(二甲基氨基)二苯酮(Michler 酮)、蒽酮和卤化二苯酮，或它们的混合物。合适的(II 型)引发剂包括苯偶姻和其衍生物、偶苯醌酮、酰基氧化膦、2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、二酰基氧化膦、苯基乙醛酸酯、樟脑醌、 α -氨基烷基苯酮、 α , α -
25 二烷氧基苯乙酮和 α -羟基烷基苯酮。

以成膜粘合剂的重量为基准，引发剂用量为 0.1-10 重量%，较好 0.1-5 重量%。引发剂可以单独使用或彼此组合使用，以获得良好的协同作用。

使用电子束代替 UV 辐射时，不需要光引发剂。电子束通过热散发产生并由电势差加速。然后，高能电子通过钛箔，导向固化粘合剂。电子束进行固化的基本原理在“Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks
30 & Paints”，Vol. 1, P. K. T. Oldring(Ed.), SITA Technology, London, England,

第 101-157 页, 1991 中有详细描述。

在加入热分解自由基引发剂下, 活化双键可发生热固化。合适的引发剂包括过氧化物, 如二烷氧基二碳酸酯, 例如过氧二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯; 过氧化二烷基如过氧化二月桂基; 芳族或脂族酸的过酯, 如过苯甲酸叔丁酯或过氧化 2-乙基己酸叔戊酯; 无机过氧化物如过硫酸氢铵或过硫酸氢钾; 有机过氧化物如 2, 2'-二(叔丁基过氧)丁烷、过氧化二枯基或氢过氧化叔丁基; 以及偶氮化合物, 如 2, 2'-偶氮二[N-(2-丙基)-2-甲基丙酰胺]、1-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2, 2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2, 2'-偶氮二(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2, 2'-偶氮二{2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]丙酰胺}、2, 2'-偶氮二{2-甲基-N-[2-(1-羟丁基)]丙酰胺或 2, 2'-偶氮二{2-甲基-N-[1, 1-二(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}。合适的还有高取代的 1, 2-二苯基乙烷(苯频哪醇), 如 3, 4-二甲基-3, 4-二苯基己烷, 1, 1, 2, 2-四苯基乙烷-1, 2-二醇或其甲硅烷基化的衍生物。

还可以使用通过 UV 光和热活化的组合引发剂。

添加剂 f) 包括在 E) 下列举的溶剂。此外, 为提高固化后涂层膜的耐候稳定性, f) 可以含有 UV 吸收剂和/或 HALS 稳定剂。优选这些稳定剂的组合。UV 吸收剂的吸收范围应不超过 390nm, 如三苯基三嗪型(如, Tinuvin[®]400(Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE))、苯并三嗪(如 Tinuvin[®]622(Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE))或二苯基乙二酰胺(如, Sanduvor[®]3206(Clariant, Muttenz, CH))。以树脂固体为基准, 加入量为 0.5-3.5 重量%。合适的 HALS 稳定剂也可购得, 包括(Tinuvin[®]292 或 Tinuvin[®]123(Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) 或 Sanduvor[®]3258(Clariant, Muttenz, CH)。以树脂固体为基准, 加入量为 0.5-2.5 重量%。

组分 f) 还可以含有颜料、染料、填料、流平添加剂和脱气剂。

此外, 如果需要, f) 中可以存在为聚氨酯化学领域已知的加速 NCO/OH 反应的催化剂。这类催化剂包括锡盐或锌盐, 或有机锡化合物、锡皂和/或锌皂, 如辛酸锡、二月桂酸二丁基锡、氧化二丁基锡、叔胺类如二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、铋化合物、锆化合物或钼化合物。

可采用涂料技术领域已知的方法, 将本发明的涂料组合物施涂到需涂敷的材料上, 如喷淋涂, 刮涂, 辊涂, 灌涂, 浸涂, 旋涂、刷涂或喷射涂(squirting), 或通过印刷技术如丝网、凹版、凸版或胶印、还可以通过转印的方法。

合适的底材包括木材, 金属, 特别是在电线釉彩, 线圈涂层, 罐涂层或容器

涂层中应用的金属，以及塑料（包括薄膜形式的塑料，尤其是 ABS，AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM 和 UP(按照 DIN7728T1 的缩写))，纸、皮革、织物、毡、玻璃、木头、木材、软木、无机结合底材(如木制板和纤维水泥厚板)，电子组件或矿物底材。还可以涂敷含各种前述材料的底材，或涂敷已经涂敷的底材，如车辆，飞机或船只以及它们的部件，尤其是车身或外部安装用的部件。还可以将涂料组合物暂时施涂在一底材上，然后部分固化或全部固化，并任选再移除，以制备薄膜。

为固化，可以通过闪蒸除去全部或部分溶剂。随后相继或同时进行任选的热固化或光化学固化。如果需要，热固化可以在室温或高温，较好 40-160℃，更好 60-130℃，最好 80-110℃ 下进行。

e) 中使用光引发剂时，宜通过高能辐射，即 UV 辐射或日光，如波长在 200-700nm 的光，进行辐射固化。光或 UV 光的辐射源包括高压或中压汞蒸气灯。通过掺入其它元素如镓或铁可以对汞蒸气进行。还可以使用激光，脉冲灯(已知 UV 闪光灯)，卤素灯或受激准分子发射器。作为其设计的固有部分，和在特定过滤器和/或反射器的整个使用过程中，可配备反射器，防止发射部分 UV 光谱。例如，因职业卫生的原因，例如，滤除标为 UV-C 或 UV-C 和 UV-B 的辐射。发射器以固定方式安装，这样用于辐射的材料可通过机械设备送过辐射源或辐射器也可以是可移动的，用于辐射的材料在固化期间保持固定。在进行 UV 固化时，足以完成交联的正常辐射剂量为 80-5000mJ/cm²。

还可以在缺氧的情况下进行辐射，如在惰性气氛或减少氧的气氛下进行。合适的惰性气体较好是氮气、二氧化碳、稀有气体或燃烧气体。还可以通过用对该辐射透明的介质涂敷涂层，以进行辐射。例子包括聚合物薄膜，玻璃或液体如水。

根据辐射剂量和固化条件，可以改变以已知方式使用的任何引发剂的类型和浓度。

特别优选使用高压汞灯，在固定设施中进行固化。然后，以涂料组合物的固体含量为基准，使用 0.1-10 重量%，更好 0.2-3.0 重量%浓度的光引发剂。为固化这些涂层，优选采用在 200-600nm 测定的 200-3000mJ/cm² 的剂量。

在 d) 使用热活化引发剂时，通过升高温度进行固化。使用涂料技术领域已知的炉、近红外灯和/或红外灯，通过辐射，热传导和/或对流，将热能引到涂层上。

施涂的薄膜厚度(固化前)通常为 0.5-5000 微米, 较好 5-1000 微米, 更好 15-200 微米。使用溶剂时, 可以在施涂之后且采用已知方法固化之前除去溶剂。

实施例

5 除非特别指出, 所有百分数均是重量百分数。

按照 DIN EN ISO 11909, 采用 0.1mol/l 盐酸返滴定, 随后与丁胺反应, 测定 NCO% 含量。

按照 ISO/DIS 3219:1990, 采用 Paar Physica, Ostfildern, DE 的锥-板粘度计 (SM-KP), Viskolab LC3/ISO, 测定粘度。

10 用 Perkin Elmer, Uberlingen, DE 的 157 型仪器在氯化钠板之间的液体膜上测定红外光谱。

由 GC(采用十四烷作为内标的方法, 烘箱温度为 110°C, 注射器温度为 150°C, 载气为氮, 仪器: 6890N, Agilent, Waldbronn, DE, 柱: Restek RT 50, 30m, 0.32mm 内径, 膜厚度为 0.25 微米)分析残留单体和合成的挥发组分的含量。

15 按照 DIN 53216/1 draft 4/89, ISO 3251 测定固体含量。

进行实验时一般流行将 23°C 的环境温度称作 RT。

Desmodur®N 3400-HDI 多异氰酸酯主要含有脲二酮基, 粘度为 185 mPas/23°C, NCO 含量为 21.4%, 是 Bayer Materials Science AG, Leverkusen, DE 的产品。

20 Desmorapid® Z-二月桂酸二丁基锡 (DBTL), Bayer Materials Science AG, Leverkusen, DE 的销售产品。

Darocur®1173-光引发剂, Ciba Spezialitatchemie GmbH, Lampertheim, DE 的产品。

实施例 1 描述通过氨基甲酸化制备含脲二酮基的氨基甲酸酯丙烯酸酯。在实施例 2 和 3 中使用这种丙烯酸酯。

25

实施例 1

含脲二酮基的氨基甲酸酯丙烯酸酯

30 在 RT 下, 在有回流冷凝器、搅拌器、滴液漏斗和空气流 (0.5l/h) 的三颈烧瓶中最初投入 194.90 克 Desmodur®N 3400, 0.31 克 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 0.005 克 Desmorapid® Z, 然后加热到 60°C。缓慢滴加 116.00 克丙烯酸 2-羟基乙酯, 期间最高温度达到 70°C。然后, 保持反应化合物在 70°C, 直到 NCO 含量 < 0.1

%。冷却时，产物固化为蜡状固体。

实施例 2

本发明的含脲基甲酸酯的粘合剂

- 5 在类似于实施例 1 的装置中，在 80°C 熔化 175.35 克来自实施例 1 的氨基甲酸酯丙烯酸酯，加入 50.0 克乙酸丁酯，24.1 克平均四乙氧基化的由三羟甲基丙烷引发的聚醚(羟基数 550，动态粘度为 23°C 505 mPa·s)和 0.64 克乙酰丙酮酸锌(II)。在 80°C 搅拌反应混合物，直到 3 小时后，在 IR 光谱中， $\nu=1768\text{cm}^{-1}$ 处仅检测到极微弱的脲二酮基的信号。制得的清澈产物的粘度为 3100 mPa·s/23°C，固
- 10 体含量为 81.1%，NCO 含量为 0%。

实施例 3

本发明的含脲基甲酸酯的粘合剂

重复实施例 2，差别是使用 167.13 克氨基甲酸酯丙烯酸酯和 32.04 克聚醚。

- 15 在 80°C 下搅拌反应混合物，直到 2 小时后，在 IR 光谱中， $\nu=1768\text{cm}^{-1}$ 处仅检测到极微弱的脲二酮基的信号。随后搅拌加入 0.20 克间苯二甲酰二氯，冷却反应混合物至 RT。制得的清澈产物的粘度为 1870 mPa·s/23°C，固体含量为 80.2%，羟基数为 32(理论值为 35)，NCO 含量为 0%。

20 实施例 4

本发明的含脲基甲酸酯的粘合剂

- 重复实施例 2，差别是只使用 66.8 克氨基甲酸酯丙烯酸酯和 12.8 克聚醚，20.0 克乙酸丁酯和 0.34 克乙基己酸锌(II)。在 80°C 下搅拌反应混合物，直到 8.5
- 25 小时后，在 IR 光谱中， $\nu=1768\text{cm}^{-1}$ 处仅检测到极微弱的脲二酮基的信号。随后搅拌加入 0.08 克间苯二甲酰二氯，冷却反应混合物至 RT。制得的清澈产物的粘度为 1730 mPa·s/23°C，固体含量为 80.8%，羟基数为 37(理论值为 35)，NCO 含量为 0%。

比较例 5 和 6

30 制备含脲基甲酸酯的粘合剂

US-A 2003/0153712 中所述的催化剂，测试该催化剂用于交联含脲二酮基固

化剂和没有活化双键的可聚合羟基化合物的粉末涂料组合物的适应性。

比较例 5

重复实施例 3，差别是用等摩尔量的氢氧化四丁铵替代来自实施例 1 的催化剂。

5 比较例 6

重复实施例 3，差别是用等摩尔量的氟化四丁铵替代来自实施例 1 的催化剂。

(比较)实施例	2	5	6
加入催化剂后的反应时间(小时)	3.0	2.5	2.0
视觉评价	清澈	很混浊	很混浊
固体含量[%]	81.1	81.7	82.2
粘度[mPa·s/23°C]	5000	12000	16000

比较显示，比较例 5 和 6 的产物具有较高粘度，并且由于明显混浊，视觉上
10 不适合用作涂料组合物。

实施例 7

漆配剂和漆

来自实施例 3 的一部分产物与 3.0% 光引发剂 Darocur®1173 充分混合。使用
15 间隙为 90 微米的 bone hand 涂布器，将该混合物施涂在玻璃板上形成薄膜。UV
辐照后(中压汞灯，IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 750mJ/cm²)，获得耐溶剂的
透明硬涂层，涂层的 Pendel 硬度为 97，用浸有乙酸丁酯的棉垫来回擦拭 100 次
后，没有可看出的变化。

虽然为说明目的，在前面详细描述了本发明，但应理解这样的细节只是用于
20 说明的目的，本领域的技术人员在不偏离权利要求书限定的本发明的精神和范围
下，可以进行变动。